(19)日本**恒特許**庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-293159

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

51)Int.Cl. ⁶ C O 9 D 7/12	徽冽記号	F I C 0 9 D 7/12 Z 4/02
4/02 133/00 G11B 7/24 // C09D 201/00	5 3 4	133/00 G 1 1 B 7/24 5 3 4 Z C 0 9 D 201/00 審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 7 頁)
(21) 出顧番号	特顧平10-97315 平成10年(1998) 4月9日	(71)出願人 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 (72)発明者 吉田 玲子 滋賀県大津市園に1丁目1番1号 東レ桥 式会社滋賀事業場内 (72)発明者 大林 元太郎 滋賀県大津市園に1丁目1番1号 東レ杉 式会社滋賀事業場内

光記録媒体用ハードコート剤および光記録媒体 (54) [発明の名称]

(57)【要約】

【課題】人の汗や指紋痕などに対する光記録媒体表面の 防汚耐久性を向上させる。

【解決手段】光記録媒体の表面に非架橋型フッ素系界面 活性剤および架橋型フッ素系界面活性剤を含有する防汚 性ハードコート層を設けることにより防汚耐久性を向上 させる。

(メタ) アクリル酸エステル等のアクリルモノマーが好ましい。具体的には2官能の(メタ) アクリル酸エステルとしてはトリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、1、6-ヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ) アクリレート等がある。3官能の(メタ) アクリル酸エステルとしてはトリメチロールプロバントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート等がある。4官能の(メタ) アクリル酸エステルとしてはテトラメチロールメタンテトラ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート等がある。6官能の(メタ) アクリル酸エステルとしてはジペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート等がある。7日にの(メタ) アクリルでよりアクリルである。6日にの(メタ) アクリルである。6日にの(メタ) アクリルである。6日にの(メタ) アクリルである。6日にの(メタ) アクリルである。6日にの(メタ) アクリルである。

【0015】光重合開始剤としては、ケトン系、ベンゾイン系、チオキサン系等の光重合開始剤が好ましい。具体的にはケトン系としてはアセトフェノン、ベンゾフェノン等がある。ベンゾイン系としてはベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等がある。チオキサン系としてはチオキサン、2ーメチルチオキサン等がある。

【0016】光開始助剤としては、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、アリルチオ尿素等の光開始助剤が好ましい。

【0017】また、塗工時の作業性や塗工膜厚の制御のため有機溶剤を配合することができる。有機溶剤としてはアルコール系溶剤が好ましい。

【0018】光硬化型樹脂は、アクリルオリゴマー20~80重量%およびアクリルモノマー80~20重量%を含むものが好ましく、特に好ましくはウレタンアクリレートおよび/またはエポキシアクリレート20~80重量%、単官能および/または多官能アクリレート80~20重量%の混合系が挙げられる。

【0019】これら光硬化型樹脂を硬化させるのに用いる光は紫外線、電子線、あるいはガンマ線などであり、電子線あるいはガンマ線の場合、必ずしも光重合開始剤や光開始助剤を含有する必要はない。これらの線源としては高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプや加速電子などが使用できる。

【0020】フッ素系界面活性剤には重合性二重結合を持たずベースとなる樹脂とは架橋しない、いわゆる非架橋型と重合性二重結合を有しベースとなる樹脂と架橋する架橋型とがある。非架橋型フッ素系界面活性剤としてはフッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアルコキシレート、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルアンモニウム塩などがある。架橋型フッ素系界面活性剤としてはアクリレートあるいはメタアクリレートの水素原子をフッ素原子に置換した、いわゆるフッ素化アクリレートあるいはフッ素化メタアクリレートやフッ素化エボキシアクリレートなどがある。

【0021】非架橋型フッ素系界面活性剤はベースとなる樹脂とは架橋しないために、硬化時にコーティング層の表面に凝集する傾向がある。そのため、少量加えるだけで防汚効果が発揮される。しかしながら、非架橋型フッ素系界面活性剤は、拭き取り耐久性が低く、ディスク表面に付着した汚れを拭き取る際に表面に凝集している非架橋型の活性剤が拭き取られてしまい、防汚効果が損なわれやすい。

【0022】一方、架橋型フッ素系界面活性剤の場合、ベースとなる樹脂と架橋し固定される。そのため、拭き取り耐久性は高いが、防汚効果が十分ではない。

【0023】非架橋型フッ素系界面活性剤と架橋型フッ 素系界面活性剤を併用すると、最表面の非架橋型フッ素 系界面活性剤が消失しても、新たな非架橋型フッ素系界 面活性剤が、コーティング層内部からしみ出してくる間 の防汚性を架橋型フッ素系界面活性剤保つため、高い防 汚効果を持ち、かつ、防汚耐久性を上げるために効果的 である。

【0024】非架橋型フッ素系界面活性剤のなかでは、フッ素化アルキルエステルが特に防汚効果に優れている。例えば、次のような構造式をもつものが挙げられる。

[0025] 【化1】

$$\begin{array}{c} : {}^{i}{}_{3}C \\ \\ : {}^{i}{}_{3}C \end{array} \subset F - \left(C; {}^{i}{}_{2}\right) \underbrace{\int\limits_{D}^{C} F - \left(C; {}^{i}{}_{2}\right)_{C}}_{C} \left(OCH_{2}C; IR\right) \underbrace{\int\limits_{d}^{O}}_{d} C - O - \left(CH_{2}\right)_{R} C; I_{2}CH_{3} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \Gamma_3C \\ \Gamma_3C \end{array} \text{CF-} \left(\text{CF}_2\right) \frac{\text{CF}_3}{\text{b}} \text{CF-} \left(\text{CF}_2\right) \frac{\text{O}}{\text{C}} \left(\text{OCHRCH}_2\right) \frac{\text{O}}{\text{d}} \text{C} - \text{O-} \left(\text{CH}_2\right) \frac{\text{C}}{\text{a}} \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$$

$$F_{3}C = CF - CF_{2} - CF_{2$$

ここでaは $0\sim15$ の整数、b、cおよびdは $0\sim15$ の整数である。Rは水素、または、メチル基、エチル基 などのアルキル基である。

【0026】このようなフッ素化アルキルエステルとしては例えば、住友スリーエム (株)の "フロラードFC-430" などがある。

【0027】架橋型フッ素系界面活性剤としては、フッ素化アクリレート、フッ素化メタアクリレート、フッ素化エポキシアクリレートが防汚性に優れ、かつ、ベース樹脂に対する相溶性にも優れている点で好ましい。例えば、パーフロロオクチルエチルアクリレート、パーフロロオクチルエチルメタアクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタアクリレート等が挙げられる。

【0028】本発明で使用する非架橋型フッ素系界面活性剤はベース硬化樹脂に対して0.01~3重量%であることが好ましく、より好ましくは0.1~1重量%含有される。架橋型フッ素系界面活性剤は0.01~5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.1~3重量%含有される。非架橋型フッ素系界面活性剤、架橋型フッ素系界面活性剤のいずれかが0.01重量%未満では本発明の効果が十分発現せず、非架橋型フッ素系界面活性剤が3重量%を越えると、あるいは架橋型フッ素系界面活性剤が5重量%を越えると粘度変化が生じ、膜厚制御が困難になるばかりでなく、硬化物の表面硬度が低下し、傷が付きやすくなったり、表面に曇りを生じたりして好ましくない。

【0029】ハードコート層の防汚性はハードコート層に対する汚れ物質の接触角を測定することにより評価が可能であり、この接触角が大きければ防汚性に優れていることを示す。汚れ物質は、主に人間の汗や指紋痕であるが、測定の際には、それらの代用となる測定液として人工汗を用いることができる。また、汗や指紋痕の主成分である有機物のオレイン酸を用いることも好ましい。より好ましくは、人工汗の接触角が90°以上、オレイン酸の接触角が70°以上であると良好な防汚性を得ることができる。

[0030]

【実施例】以下に本発明について、実施例により説明する。ただし、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

【0031】防汚性の評価は(1)接触角の測定、

(2)疑似指紋を用いて人工指紋液を圧着させ、拭き取り後の払拭性の2種類について行った。さらに、クリーナーでの防汚耐久性試験後に再び前記の測定を行い、防汚耐久性評価を行った。接触角の測定は協和界面科学(株)の接触角計"FACE CONTACT-ANGLEMETER"を用い、静止接触角(以下、単に接触角と略す)でおこなった。対象とした測定液は人工汗、人工指紋液、および汗や指紋痕の主成分のうち、有機物のオレイン酸、スクアレン、トリオレインとした。人工指紋液の拭き取り後の目視評価は疑似指紋(シリコン製)に人工指紋液をつけ、2kg/cm²の荷重で付着させた後、"キムワイプ ワイパーS-2000"(十条キンバリー(株))で3回拭き取り、人工指紋液の払

拭性を評価した。以下にその評価を示す。

[0032]

〇:人工指紋痕が見えない

△:人工指紋痕が一部残っている

×:人工指紋痕がほとんど残っている

用いた人工汗および人工指紋液の成分は、下記のとおり である。

【0033】人工汗の成分(水1リットルあたり)

L-ヒスチジンHCI·H₂O

0.5g

NaC1

5.0g

リン酸ニナトリウム12H2 O

5.0g

1/10N NaOH

25. Oml

人工指紋液の成分(水:エタノール=1:1(体積比)

混合溶媒1リットルあたり)

NaC1

7.0g

尿素

1. 0 g

乳酸(85%)

4.0g

防汚耐久性試験には光ディスク専用クリーナーLF-K 106(松下電器産業(株))を用いた。専用クリーニング液1滴を専用クリーニングクロスにしみこませディスク表面を50回拭き取り、乾燥後に上記(1)、

(2)の測定を行った。

【0034】ハードコート層の表面硬度の測定は表面性測定機"トライボギア TYPE:HEIDON-14DR"(新東科学(株))を用いて行った。測定条件はJIS K5400-1990に準じて行った。以下にその条件を示す。

[0035]

移動速度: 0.5 mm/秒(30 mm/分)

測定回数:5

荷重 : 1.00±0.05kg

鉛筆 : "三菱ユニ"

【0036】(実施例1)紫外線硬化型ハードコート剤("ウレタンアクリレート"50重量%、多官能アクリレート48重量%、光重合開始剤"Irgacure184"2重量%)に非架橋型フッ素系界面活性剤として住友スリーエム(株)の"フロラードFC-430"を0.6重量%、架橋型フッ素系界面活性剤として大阪有機化学工業(株)の"ビスコート8F"を2重量%添加し、充分に撹拌した。これを光ディスク用ポリカーボネート基板(直径120mm、厚さ0.6mm)の記録層形成面と反対側にスピンコート法により膜厚6μmに塗布した。その後、700mJ/cm²の紫外線を照射し、ハードコート層の硬化をおこない、防汚耐久性試験前後の表面の接触角を測定した。各溶媒の接触角は以下のようであった。

[0037]

(防汚耐久性試験前)

	接	Ħ	角	(度)
人工开	1	0	8.		5
人工指紋液		7	3.	,	3
オレイン酸		7	7.		3
スクアレン		7	7.		8
トリオレイン		7	8.		2
人工指紋液の払拭性	Ė		(C	
鉛筆硬度			1	Н	В

(防污耐久性試験後)

	接触	角	(度)	
人工汗	10	2.	3	
人工指紋液	6	9.	0	
オレイン酸	7	1.	8	
スクアレン	7	2.	2	
トリオレイン	7	3.	0	
人工指紋液の払拭性		0		
鉛筆硬度		1	ΗВ	

【0038】(比較例1)非架橋型フッ素系界面活性剤と架橋型フッ素系界面活性剤を添加しなかった以外は、実施例1と同様にハードコート剤をスピンコートし、硬化させた後、接触角を測定した。

[0039]

	接触角	(度)		
人工汗	81.	6		
人工指紋液	39.	3		
オレイン酸	38.	7		
スクアレン	39.	0		
トリオレイン	39.	2		

人工指紋液の払拭性、鉛筆硬度は以下のようになった。

[0040]

人工指紋液の払拭性

鉛筆硬度

× HB

【0041】(比較例2)架橋型フッ素系界面活性剤を 添加しなかった以外は、実施例1と同様にし、防汚耐久 性試験前後の表面の接触角を測定した。

[0042]

(防汚耐久性試験前)

	接触角	(度
人工汗	108.	5
人工指紋液	73.	3
オレイン酸	77.	3
スクアレン	77.	8
トリオレイン	78.	2
人工指紋液の払拭性	ŧ ()
鉛筆硬度	1	ΗВ
防汚耐久性試験後)		

(E

妾触	角	(度)	
9	٥.	7	
6	1.	9	
6	4.	4	
6	5.	0	
6	5.	6	
	4	Δ	
	нв		
	9 6 6 6		

[0043]

【発明の効果】光記録媒体の表面に非架橋型フッ素系界 面活性剤および架橋型フッ素系界面活性剤を含有する防 汚性ハードコート層を設けることにより人の汗や指紋痕 などに対する高い防汚性を持つと共に、防汚耐久性が向 上した。